

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-111346

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

H01G 4/12  
H01B 1/20  
H01G 4/008

(21)Application number : 06-266081

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1994

(72)Inventor : TAKADA ISAO  
NAYA MASAKUNI  
YASUDA TAKUO

## (54) PASTE FOR INNER ELECTRODE OF MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a paste for inner electrode in which the sheet attack properties are eliminated and delamination is suppressed effectively.

CONSTITUTION: In the paste for inner electrode which is combined with a dielectric green sheet containing an organic binder, i.e., polyvinylbutyral, to constitute a multilayer ceramic capacitor, the organic solvent for dissolving a resin principally comprises at least one kind of geraniol, citral citronellal, citronellol, 1-8- cineole, benzyl propionate, linalool or limonene.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3114529

[Date of registration] 29.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-111346

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 6 1			
H 0 1 B 1/20	A			
H 0 1 G 4/008		7924-5E	H 0 1 G 1/ 01	
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)				

(21)出願番号 特願平6-266081

(22)出願日 平成6年(1994)10月6日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 高田 功

東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友

金属鉱山株式会社電子事業本部内

(72)発明者 納谷 匡邦

東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友

金属鉱山株式会社電子事業本部内

(72)発明者 安田 拓夫

東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友

金属鉱山株式会社電子事業本部内

(74)代理人 弁理士 嶋田 朝雄

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト

(57)【要約】

【目的】 シートアタック性を解消し、デラミネーションの発生を効果的に抑制し得る内部電極用ペーストを提供する。

【構成】 ポリビニルブチラールを有機バインダーとして含有する誘電体グリーンシートと組合わさって積層セラミックコンデンサーを構成する内部電極用ペーストにおいて、樹脂溶解用有機溶剤の主成分がゲラニオール、シトラール、シトネラール、シトロネロール、1-8-シネオール、プロピオン酸ベンジル、リナロール、リモネンのうち少なくとも一種である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルブチラールを有機バインダーとして含有する誘電体グリーンシートと組合わさって積層セラミックコンデンサーを構成する内部電極用ペーストにおいて、樹脂溶解用有機溶剤の主成分がゲラニオール、シトラール、シトネラール、シトロネロール、1-8-シネオール、プロピオン酸ベンジル、リナロール、リモネンのうち少なくとも一種であることを特徴とする積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト。

【請求項 2】 エチルセルロースを樹脂として含む請求項 1 に記載の内部電極用ペースト。

【請求項 3】 樹脂を有機溶剤に溶解して得られた有機ビヒクル中に Pd 粉末を分散させた請求項 1 または 2 に記載の内部電極用ペースト。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の内部電極用ペーストを用いた積層セラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、デラミネーションの発生を効果的に抑制し得る積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子部品の軽薄短小化が進み、チップ部品である積層セラミックコンデンサ（MLCC）も小型化、高容量化の進歩がますます要求されている。MLCCの小型化と高容量化のもっとも効果的な手段は、内部電極と誘電体層を薄くして多層化をはかることである。MLCCは、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）等で代表される誘電体粉末とポリビニルブチラール等の有機バインダーとからなる誘電体グリーンシートに、Pdペーストを印刷し、乾燥して、内部Pd電極が交互に重なるように積層し熱圧着し、該熱圧着物を切断し、脱バインダーおよび内部Pd電極と誘電体の焼結とのために約1300℃程度の温度で焼成し、ついで銀（Ag）等の外部電極を形成して製造される。

【0003】内部電極用ペーストは、電極形成成分としてPd粉末、有機バインダーとしてセルロース系樹脂やアクリル系樹脂、溶剤としてトリメチルベンゼン、テルピネオール等からなり、3本ロールミルによって混練し混合分散することにより製造される。言い換えると、内部電極用ペーストは、有機バインダーとなる樹脂を有機溶剤に溶解して得られた有機ビヒクル中にPd等の貴金属を分散させ粘度調整用の希釈溶剤を加えたものである。有機ビヒクル中の有機溶剤には一般にテルピネオール、メチルエチルケトン等が用いられ、また有機バインダーとしては、エチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂やブチルメタクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル系樹脂が使用される。希釈溶剤にはトリメチルベンゼン等が使用される。

【0004】MLCC内部電極用ペーストの代表的なも

のはエチルセルロースをテルピネオールに溶解した有機ビヒクルにPd粉末を混合分散させたものに、粘度調整のために、一般に回転粘度計において100回転での粘度が50000cps以下になるようにトリメチルベンゼン等からなる希釈溶剤を加えたものである。ところで、上記MLCCの製造工程中、誘電体グリーンシートの焼成時に不良品を発生することが多い。その原因の1つとして誘電体層と内部電極層との間に発生する層間剥離現象（以下、デラミネーションという）がある。デラミネーションの発生原因は種々考えられているが未だ十分な説明と対策がとられていないのが実状である。本発明者らは内部電極及び誘電体グリーンシートを構成する有機バインダー材料と有機溶剤の組合せに着目し、デラミネーションにどのように影響しているか調べた結果、従来の内部電極用ペーストには極めて不都合な点があることが判明した。

【0005】即ち、内部電極用ペーストには前記のように有機バインダーとしてエチルセルロースが、その有機溶剤にはテルピネオールが使われ、さらに粘度調整の希釈溶剤が加えられている。粘度調整用の希釈溶剤には塗膜からの乾燥性の良いものが使われるため問題はないが、有機溶剤に使用されるテルピネオールは蒸発速度が遅く、塗膜中に残存し、誘電体グリーンシートに有機バインダーとして多用されているポリビニルブチラールを溶解させる作用がある。このような内部電極ペーストによる誘電体グリーンシート中の有機バインダーに対する溶解作用を「シートアタック」と称する。シートアタックがあると誘電体グリーンシート中のポリビニルブチラールが溶解して誘電体グリーンシートを膨潤させる。このためシートアタックが大きい場合、焼成時に誘電体層と内部電極層が剥離し、その結果デラミネーションを発生させる。デラミネーションが起ると、MLCCの耐電圧性、絶縁性を低下させ、目的とする静電容量を得られなかったり、負荷寿命特性を劣化させる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、シートアタック性を解消し、デラミネーションの発生を効果的に抑制し得る内部電極用ペーストを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の内部電極用ペーストは、ポリビニルブチラールを有機バインダーとして含有する誘電体グリーンシートと組合わさってMLCCを構成する内部電極用ペーストであって、該ペーストの樹脂溶解に用いられる有機溶剤の主成分がゲラニオール、シトラール、シトネラール、シトロネロール、1-8-シネオール、プロピオン酸ベンジル、リナロール、リモネンのうち少なくとも一種以上からなる点に特徴がある。本発明に基づいて作製されるMLCCは、誘電体グリーンシートと内部電極用

ペーストの多層積層体である。誘電体グリーンシートはチタン酸バリウム等の誘電体粉末とポリビニルブチラルの有機バインダーとからなる。内部電極用ペーストは、エチルセルロース等の樹脂からなる有機バインダーおよび前記有機溶剤とからなる有機ビヒクルと、Pd等の貴金属からなる電極形成成分と、粘度調整用希釈剤とからなる。

【0008】

【作用】デラミネーションの発生原因の一つであるシートアタックは、誘電体グリーンシートに使用される有機バインダーすなわちポリビニルブチラルをそれに接した内部電極用ペースト中の有機溶剤が溶解する為に生じる。そのため、誘電体グリーンシートに使用される有機バインダーに対する溶解性が小さく、内部電極用ペーストに使用されるエチルセルロース樹脂に対する溶解性が大きく、その溶解物がペーストとして使用できる適度な粘性と、適度な乾燥性を有する有機溶剤として、ゲラニオール、シトラール、シトネラール、シトロネロール、1ー8ーシネオール、プロピオン酸ベンジル、リナロール、リモネンのうち少なくとも一種以上を含む溶剤が好適である。上記有機溶剤は単独で用いても、また複数で用いてもよい。さらに従来から使用されていたターピネオールと混合しても効果は発揮される。

【0009】内部電極用ペーストの有機ビヒクル中においてこれらの有機溶剤が65重量%未満では、エチルセルロースの溶解性が著しく悪くなるとともに、有機ビヒクルの粘性が著しく高くなりペースト作製時の作業性を悪化させる。80重量%以上が好ましい。90重量%を超えると有機ビヒクルの粘性が低すぎ、3本ロール等による混練を効率よく行なうことができない。従って、有機溶剤の量は有機ビヒクル全体に対し、好ましくは80～90重量%程度がよい。当該ペースト中においてPd粉が40重量%以下では焼成後の電極厚みが薄くなり、抵抗値が著しく上昇したり導電性を失い目的とする静電容量が得られなかったりする。また60重量%以上では焼成後の電極膜厚が厚くなりデラミネーションの発生原因となる。従って、当該ペースト中のPd粉の量は、40～60重量%がよい。また、当該ペースト中において有機ビヒクルが20重量%以下では乾燥膜の強度が弱くなり、印刷後の内部電極表面にキズ等が発生しやすくなる。40重量%をこえると焼成後の電極厚さが薄くなり抵抗値が著しく上昇したり電極としての導電性を失い、目的とする静電容量が得られなかったりする。従って、当該ペースト中の有機ビヒクルの量は、20～40重量%がよい。

【0010】

【実施例】

ビヒクル No.	溶剤種 重量%	溶剤種 重量%
実施例		

(ペースト製造) 内部電極用ペーストに使われる有機ビヒクルの作製は、各種溶剤をオイルバス中にて温度80℃まで加熱し、攪拌羽で攪拌しながら有機バインダー用樹脂を徐々に加えることによって行なった。当該樹脂が完全に溶解したことを確認するため溶解物の一部を取り出し、プレパレート上で当該樹脂の溶け残りが無いことを確認した。有機ビヒクルの有機バインダー用樹脂には、トルエンとエタノールの溶剤が重量で1：1の混合溶液中にエチルセルロースを5%溶解したときの粘度が150から250cpsの範囲となるエチルセルロースを用いた。作製した有機ビヒクルの組成を表1に記載した(No. 1～No. 14)。次に上記有機ビヒクル35g、平均粒径0.3ミクロンのPd粉末(住友金属鉱山株式会社製、商品名SFPO30)50g、および希釈剤(日本石油株式会社製、商品名ミネラルスプリッツA)を15g秤量し、3本ロールにより十分混練し、100gの内部電極用Pdペーストを製造した。製造したPdペーストはブルックフィールド社製の回転粘度計において100回転での粘度が40000ps以下であることを確認した。

【0011】(評価) 得られた内部電極用ペーストをポリブチラル樹脂を含む厚み約35ミクロンのBaTiO3系誘電体グリーンシートに約15ミクロンの厚みでスクリーン印刷し、そのシートを80℃で1分乾燥させた。その後、このシートを積層し、80℃、100Kg/cm<sup>2</sup>の条件で3分間熱圧着し、内部電極が30層の積層体を作製した。その積層体を3mm×5mm角に切断し、大気炉にて1350℃、2時間焼成した。その後、焼成体を研磨し、断面を光学顕微鏡にて観察してデラミネーションの発生数を求めた。このときの結果を表2に示す(No. 1～No. 14)。表中の数字は20個のサンプル中に観察されたデラミネーションの発生割合を示す。

【0012】(比較例) 一方、実施例と同様な製法であるが溶剤にテルピネオールを使用した有機ビヒクルを表1に記載した配合で製造し(No. 15)、実施例と同じ配合でペーストを作製し比較例とした。そして実施例と同様な手法で積層体を作製、焼成してデラミネーションの発生数を求めた。結果を表2に示す(No. 15)。この表からも分かるように従来のテルピネオールを溶剤にしたものはデラミネーション発生頻度は12/20であって60%以上の確率を示すのに対し、本発明の有機溶剤を使用したものは5/20以下、すなわち25%以下の頻度しか現れないことが分かる。

【0013】

【表1】

溶剤種 重量%	エチルセルロース 重量%
------------	-----------------

1	ゲラニオール			
	85			15
2	シトラール			
	85			15
3	シトロネロール			
	85			15
4	1-8-シネオール			
	85			15
5	フ'ロヒ'オン酸ヘ'ンジ'ル			
	85			15
6	リナロール			
	85			15
7	リモネン			
	85			15
8	ゲラニオール	シトラール		
	40	45		15
9	シトラール	シトロネロール		
	40	45		15
10	シトロネロール	1-8-シネオール		
	40	45		15
11	1-8-シネオール	フ'ロヒ'オン酸ヘ'ンジ'ル		
	40	45		15
12	フ'ロヒ'オン酸ヘ'ンジ'ル	リナロール		
	40	45		15
13	リナロール	リモネン		
	40	45		15
14	リモネン	ゲラニオール	テルビ'ネオール	
	40	20	25	15
比較例				
15	テルビ'ネオール			
	85			15

【0014】  
【表2】

ペーストNo	ビヒクルNo	デラミネーション個数
実施例		
1	1	0/20
2	2	2/20
3	3	2/20
4	4	1/20
5	5	1/20
6	6	3/20
7	7	4/20
8	8	5/20
9	9	1/20
10	10	1/20
11	11	0/20
12	12	1/20
13	13	0/20
14	14	3/20
比較例		
15	15	12/20

【0015】



【発明の効果】本発明の内部電極ペーストは以上のように構成されているので、デラミネーションが抑えられる

ことにより、歩留まりが向上し安定したMLCCの製造が行える。